

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-182988

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)8月15日  
 B 41 N 1/08 7529-2H  
 3/08 102 7529-2H  
 審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 オフセット印刷版用の基材およびその製法

⑯ 特 願 昭61-24266

⑰ 出 願 昭61(1986)2月7日

優先権主張 ⑱ 1985年2月8日 ⑲ 西ドイツ (D E) ⑳ P3504331.8

㉑ 発 明 者 ミセヤエル・ブレンク ドイツ連邦共和国ヴイースバーデン・ヴァインベルクシュ  
 トラーク 2アー

㉒ 発 明 者 レナーテ・エルンスト ドイツ連邦共和国ヴイースバーデン・アルベルト・シユヴ  
 アイツアー・アレー 39

㉓ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン 80  
 ゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

オフセット印刷版用の基材およびその製法

2 特許請求の範囲

- 1 少なくとも1面にホスホン酸化合物の親水性被覆を備えるアルミニウムまたはその合金からなる板、シートまたはウェブの形のオフセット印刷版用の基材において、親水性被覆が次の生成物

a) アクリルアミドイソプロテレンホスホン酸のポリマー、または

b) アクリルアミドとアクリルアミドイソプロテレンホスホン酸のコーポリマー、または

c) 生成物 a) または b) の少なくとも2種の金属カチオンの塩

からなることを特徴とするオフセット印刷版用の基材。

- 2 生成物 b) または c) のコーポリマーのアクリルアミド/アクリルアミドイソプロテレンホスホン酸モノマーの比が1:99~99:1

である特許請求の範囲第1項記載の基材。

3. モノマー比が3:97~90:10である特許請求の範囲第2項記載の基材。

4. 被覆 c) の金属カチオンが  $V^{5+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Br^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  または  $Mg^{2+}$  イオンである特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の基材。

5. 被覆が生成物 a) および (または) b) および (または) c) の混合物からなる特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の基材。

6. アルミニウムが脱脂してある特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれか1項に記載の基材。

7. アルミニウムが粗面化してある特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の基材。

8. アルミニウムが陽極酸化してある特許請求

の範囲第1項から第7項までのいずれか1項に記載の基材。

9. アルミニウムが3～10  $\mu\text{m}$ の山-谷高さR<sub>3</sub>を有する特許請求の範囲第6項から第8項までのいずれか1項に記載の基材。
10. アルミニウムの酸化物層厚が0.3～3.0  $\mu\text{m}$ である特許請求の範囲第8項または第9項記載の基材。
11. 少なくとも1面にホスホン酸化合物の親水性被覆を備えるアルミニウムまたはその合金からなる板、シートまたはウェブの形のオフセット印刷版用の基材の製法において、アルミニウムまたはその合金を濃度0.02～5.0重量%の水溶液の形の溶剤した次の生成物
  - a) アクリルアミドイソブチレンホスホン酸のポリマー、もしくは
  - b) アクリルアミドとアクリルアミドイソブチレンホスホン酸のコポリマー、もしくは
  - c) 生成物a)もしくはb)の少なくとも2価

ベースとする板、シートまたはウェブの形のオフセット印刷版のための基材、この基材の製法およびこの材料のオフセット印刷版製造への使用に関する。

従来の技術：

オフセット印刷版の基材は使用者またはプリコート印刷版のメーカーによつて直接1面または両面に感光層が設けられ、それによつて印刷画像がホトメカニカル手段で得られる。印刷画像を製造した後、基材は印刷画像部を支持し、同時に画像のない部分（非画像部）に平版印刷法のための親水性画像背景を形成する。

平版印刷版を製造するための感光材料の基材はそれゆえ次の要求を充足しなければならない：

感光層の露光後比較的溶解性である部分は親水性非画像部を形成するため、現像により残像を残さず基材から容易に除去できなければならない。

非画像部の露出した基材は水に対する高い親和性すなわち高い親水性を有しなければならない、

の金属カチオンの塩

またはその混合物で浸漬または電気化学的処理によつて被覆し、次に層を乾燥することを特徴とするオフセット印刷版用の基材の製法。

12. c)の被覆を製造するためアルミニウムまたはその合金をまずポリマーa)および（または）b)の0.01～10.0%溶液で処理し、次にカチオン $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ または $\text{Mg}^{2+}$ を有する塩の0.1%ないし飽和溶液で処理し、反応生成物からなる層を乾燥する特許請求の範囲第11項記載の製法。
13. アルミニウムまたはその合金を親水性化合物で被覆する前に脱脂および（または）陽極酸化する特許請求の範囲第11項または第12項記載の製法。

### 3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野：

本発明は親水性被覆を有するアルミニウムを

それによつて平版印刷過程で水を迅速に持続的に吸収し、油性印刷インキに対し十分に反発作用を有する。

露光前には感光層、露光後には層の画像部の十分な付着を可能にしなければならない。

アルミニウム、銅、鋳、黄銅または亜鉛のシートおよびプラスチックシートもこのような基材の材料として使用することができる。これらの基材はたとえば砂目立て、無光沢クロムメッキ、表面酸化および（または）中間層の適用のような適当な手段によつてオフセット印刷版の基材に変えられる。現在オフセット印刷版におそらくもつとも広く使用される基材であるアルミニウムは乾式もしくは湿式ブラッシング、サンドブラッシングまたは化学的および（または）電気化学的処理のような公知手段により表面的に粗面化される。耐摩耗性を改善するため、粗面化した基材は薄い酸化膜を形成するように陽極酸化処理することもできる。

実験に基材とくに陽極酸化したアルミニウム

系基材は層の付着を改善し、親水性を強化し、かつ（または）感光層の現像を容易にするため、感光層被覆前にしばしば他の処理が行われる。この過程はたとえは次の方法を含む：

西独特許第907147号（米国特許第2714066号）明細書、西独特許公告第1471707号（米国特許第3181461および3280754号）明細書または西独公開特許公報第2532769号（米国特許第3902976号）には場合により陽極酸化したアルミニウム系印刷版基材の親水性化法が記載され、これらの材料は電流を使用するかまたはしないでケイ酸ソーダ水浴液で処理される。

西独公開特許公報第1134093号（米国特許第3276868号）および西独特許第1621478号（米国特許第4153461号）明細書から場合により陽極酸化したアルミニウム系印刷版基材を親水性化するためポリビニルホスホン酸またはビニルホスホン酸、アクリル酸および酢酸ビニルをベースとするコーポ

ニウム基材に対するポリメタクリル酸またはナトリウムカルボキシメチルセルローズもしくはナトリウムヒドロキシエチルセルローズのようなフィルム形成性有機ポリマーによりまたはマグネシウム基材に対するメチルビニルエーテルと無水マレイン酸のコーポリマーにより印刷版の金属基材を親水性化することが開示される。

印刷版の金属基材を親水性化するため西独特許公告第1173917号（英国特許第907718号）によれば初め水溶性の多官能性アミノ-尿素-アルデヒド合成樹脂またはスルホン化した尿素-アルデヒド合成樹脂が使用され、これらは金属基材上で非水溶性状態に硬化される。

西独特許公告第1200847号（米国特許第3232783号）によれば印刷版基材に親水層をつくるため、酸性尿素-ホルムアルデヒド樹脂、アルキル化したメチロールメラミン樹脂またはメラミン-ホルムアルデヒド-ポリアルキレンポリアミン樹脂の水性分散液をまず基

リマーを使用することが公知である。これら化合物の塩を使用することも記載されるけれど、詳細には規定されていない。

西独特許公告第1300415号（米国特許第3440050号）によるチタン、ジルコニウムまたはハフニウムの錯フッ化物の使用により同様印刷版基材の酸化アルミニウム層の付加的親水性化が達成される。

とくに広く知られたこれらの親水性化法に対し付加的にこの分野では下記のポリマーの使用も記載される。たとえば：

西独特許公告第1056931号には印刷版の感光層にアルキルビニルエーテルおよび無水マレイン酸をベースとする水溶性線形コーポリマーを使用することが記載される。これらのコーポリマーのうち無水マレイン酸成分がアンモニア、アルカリ金属水酸化物またはアルコールと反応していない、またはある程度完全に反応したものがとくに親水性である。

西独特許公告第1091433号にはアルミ

材へ被覆し、次にポリヒドロキシまたはポリカルボキシ化合物たとえばナトリウムカルボキシメチルセルローズの水性分散液を被覆し、このように被覆した基材をZr、Hf、TiまたはTa塩の水溶液で処理する。

西独特許公告第1257170号（米国特許第2991204号）にはアクリル酸、アクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミド単位のほかに3位置81置換したビニルシラン単位を含むコーポリマーが印刷版基材の親水性化剤として記載される。

アルミニウム、銅または亜鉛の印刷版基材のための親水性化剤としてポリアクリル酸の使用は西独公開特許公報第1471706号（米国特許第3298852号）から公知である。

西独特許第2107901号（米国特許第3733200号）明細書による印刷版基材上の親水層は少なくとも20重量%の水を吸収した非水溶性親水性アクリレートまたはメタクリレートホモポリマーまたはコーポリマーから形

成される。

西独特許公告第2305231号(英国特許第1414575号)にはアルデヒドおよび合成ポリアクリルアミドの混合物の分散液を基材に適用する印刷版基材の親水性化法が記載される。

西独公開特許公報第2308196号(米国特許第3861917号)にはエチレンまたはメチルビニルエーテル-無水マレイン酸コポリマー、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ナトリウムポリ-(ビニルベンゼン-2,4-ジスルホネート)またはポリアクリルアミドによる粗面化および陽極酸化した印刷版アルミニウム基材の親水性化が開示される。

西独特許公告第2364177号(米国特許第3860426号)にはアルミニウムオフセット印刷版の親水性付着層が記載され、この層は印刷版基材の陽極酸化した表面と感光層の間に配置され、セルロースエーテルのほか、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{Co}$ または $\text{Mn}$ の水溶性塩

ド、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ダンブレンまたはアラビヤガムのような親水性コロイドが陽極酸化したアルミニウム印刷版基材の親水性化剤として記載される。

特開昭39-23982号にはポリビニルベンゼンスルホン酸による金属印刷版基材の親水性化が開示される。

公知技術には印刷版基材を親水性化するため低分子配位子を含む金属錯塩を使用することも開示される。これらにはたとえば：

西独公開特許公報第2807396号(米国特許第4208212号)による2価または多価金属カチオンの錯イオンおよびアンモニア、水、エチレンジアミン、酸化チン酸、尿酸またはエチレンジアミン4酢酸のような配位子、

米国特許第3769043号または(および)米国特許第4420549号明細書によるリンモリブデン酸のようなヘテロポリ酸またはその塩およびリン酸塩の存在における $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ または $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ のようなシアン化鉄錯塩、

も含む。親水性付着層のセルロースエーテルの層重量は $0.2 \sim 1.1 \text{ mg/dm}^2$ であり、水溶性塩に対しても同じ層重量が示される。セルロースエーテルと塩の混合物は場合により有機溶剤および(または)界面活性剤を添加して水溶液の形で基材に被覆される。

米国特許第3672966号明細書によれば、酸脂皮膚の形成を避けるように封孔した後の陽極酸化アルミニウム表面を緻密化するためにアクリル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸またはマレイン酸とメチレンもしくはビニルアルコールとのコポリマーが使用される。

米国特許第4049746号明細書による印刷版基材の親水性化剤は水溶性ポリアクリル樹脂とカルボキシ基と塩のような反応生成物およびポリアルキレンイミン-尿素-アルデヒド樹脂を含む。

英特許明細書第1246696号にはヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミ

または

オランダ特許第6809658号(米国特許第3672885号)による酸化亜鉛表面を有する電子写真印刷版のためのリン酸塩およびエチレンジアミン4酢酸のような錯形成剤存在におけるシアン化鉄錯塩。

ヨーロッパ公開特許第0069320号(米国特許第4427765号)にはポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルメチルホスフィン酸の塩および他のポリビニル化合物を後処理剤として使用する方法が記載される。

米国特許第4214531号明細書によれば、画像支持オフセット印刷版をポリアクリルアミドまたはポリアクリルアミドとポリアクリル酸の混合物で処理する方法が使用される。

アクリルアミドとビニルモノマーのコポリマーはソ連特許第647142号明細書でオフセット印刷版の親水性化に使用される。

西独特許第2615075号(英国特許第

1495895号)印刷版によれば同じ目的にポリアクリルアミドが使用される。

西独特許第1091433号明細書にはメタクリル酸、メチルビニルエーテルおよび無水マレイン酸のポリマーによるオフセット印刷版基材の処理法が記載される。

印刷版基材を処理するためのアクリルアミドも西独公報特許公報第2540561号に記載される。

同じ目的、とくに印刷版の貯蔵安定性を改善するため西独公報特許公報第2947708号にはアクリルアミドおよびアクリル酸の混合物の溶液がアクリルアミドおよびビニルピロリドンとともに記載される。

しかし前記すべての方法は多少によらず重要な欠点を有するので、この方法で製造した基材はしばしばオフセット印刷版の現在の要求に適合しない：

すなわち良好な現像性および親水性が得られるアルカリ金属ケイ酸塩による処理の後、これ

面像部に現る。

セルロースエーテルのような水溶性ポリマーと水溶性金属塩の混合物の組合せによっても層重合したがつて層厚が比較的大きく選択されるので(西独特許公報第2364177号)、層の付着が低下し、これはたとえ現像の間現像液の一部による面像部の剥離の形で現れる。

発明が解決しようとする問題点：

それゆえ本発明の目的は貯蔵安定性を低下することなく、親水性化剤と感光層の間に反応を生ずることなく、または層付着を減少することなく、ポジ形感光層、ネガ形感光層または電子写真感光層として同様に適する良好な親水性を有するオフセット印刷版のための基材を得ることである。

問題点を解決するための手段：

本発明は少なくとも1面にホスホン酸化合物の親水性被覆を有する、適合により前処理したアルミニウムまたはその合金の1つからなるオフセット印刷版のための板、シートまたはウエ

に被覆した感光層の貯蔵安定性のある程度の低下を許容しなければならない。

遷移金属の錯塩は原則的に耐極酸化したアルミニウム表面の親水性を助長するけれど、非常に早く水に溶解する欠点を有するので、最近多くは界面活性剤および(または)これらの金属に高い親和性を有するキレート形成剤を含む水性現像系で層を現像する際容易に除去される。そのため換面上の遷移金属錯塩の濃度は多少によらず減少し、それによつて親水効果が減退する。

水溶性ポリマーで基材を処理する際、ポリマーの良好な溶解性とくにポジ形感光層の現像に主として使用されるような水性アルカリ現像液中の溶解性のため親水性化効果が著しく減退する。

酸基を含むポリマーの場合、遊離アニオン性酸基がネガ形感光層のジアゾカチオンと相互作用するので逆の効果が生じ、留保されたジアゾ化合物に基く著しい着色ステインが現像後に非

アの形の基材から出発する。

特徴は親水性被覆がa)アクリルアミドイソブチレンホスホン酸のポリマーまたはb)アクリルアミドとアクリルアミドイソブチレンホスホン酸のコーポリマーまたはc) a)もしくはb)の少なくとも2種の金属カチオンの塩からなることである。

コーポリマーの塩では金属カチオンの1〜3とくに2つの配位位置がポリマーの官能基によつて占められる。

前記c)の反応生成物を製造するため、金属カチオンは一般に硫酸アニオンとの塩の形または酢酸塩として使用される。2価、3価または4価カチオンとくに2価カチオンが有利である。カチオンはとくに $V^{5+}$ 、 $Bi^{5+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Br^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ または $Mg^{2+}$ イオンである。

これらの反応生成物は20〜100℃とくに25〜40℃の温度で簡単に水溶液の形で製造

することができる。水に溶解したまたは場合により強い酸に溶解した金属塩をポリマー水溶液へ徐々に添加する。その際反応成分の前記生成物への浸透は迅速に開始する。反応の急速な開始は使用した金属カチオンの機能として溶液の急速な色変化開始または沈殿生成によつて示される。

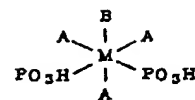
複製のため生成物は反応溶液をアルカリ金属水酸化物またはアンモニアの稀薄溶液で中和することにより沈殿させることができ、その際未反応出発成分は溶液中に残る。反応収率は90%を超える。前記のような酸のポリマーの形の代りにナトリウムまたはアンモニウム塩のような1価カチオンとの塩の形を使用することもできる。

本発明によるポリマー／金属錯塩の化学構造は下記のとおり示すことができる：

造するための基材のコーポリマー塩による処理の場合、単離した乾燥生成物はとくに0.1～10%、有利に0.5～3%の硫酸、とくに0.05～5%、有利に0.1～1%のリン酸に溶解される。

これらの溶液による基材の処理は有利に版の浸漬または基材ウェブのこれらの溶液の浴の通過によつて実施される。20～95℃とくに25～60℃の温度、2秒～10分とくに10秒～3分の停留時間が実用上最適であることが明らかになつた。浴温の上昇はコーポリマーおよびポリマー／金属錯塩の基材上の化学吸着を促進する。それによつてとくに連続的ウェブを処理する場合停留時間をかなり短縮することができる。浸漬処理に続いて有利に水による洗浄工程が実施される。このように処理した基材は続いて有利に110～130℃の温度で乾燥する。

アルミニウム基材のコーポリマー塩による処理は2段法として実施することもできる。この



の際とくにMは中心イオンであり、2価金属カチオンの場合  $\text{A} = \text{B} = \text{H}_2\text{O}$ 、または3価金属カチオンの場合  $\text{A} = \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{B} = \text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{OH}^-$  または類似のアニオンである。

このような錯塩はとくにポリマー溶液を通利の金属塩へ徐々に添加する場合に生成する。

オフセット印刷版用の本発明による基材を製造するためアルミニウム表面を処理する際、コーポリマーの水溶液は0.02～5%とくに0.1～1%の濃度で使用される。

オフセット印刷版用の本発明による基材を製

造する際の基材を第1段でたとえば0.01～10%とくに0.1～5%の出発ポリマー水溶液へ浸漬する。あらかじめ洗浄または乾燥することなく、基材を次に前記多価金属イオンを有する塩の0.1%～飽和、とくに0.5～10%水溶液を含む第2浴へ移すことができる。洗浄および乾燥は1段法のように実施する。2段処理の場合前記反応生成物が処理の間に基材上に生成する。この方法を使用して強い酢酸性媒体中にはほとんど可溶性でない3価金属イオン反応生成物も基材に被覆することができる。

適用した親水性被覆の厚さ決定は被覆した生成物が少量でも著しい効果を示し、かつ基材表面に比較的強固に結合しているのが重要である。しかし適用した量は0.1  $\text{mg}/\text{dm}^2$  とくに0.08  $\text{mg}/\text{dm}^2$  より明らかに低いと推定することができる。

このように製造した本発明による基材はオフセット印刷版を製造するため次に種々の感光層で被覆することができる。

本発明による基材を製造するための適当な材料はアルミニウムまたはその合金を含む。たとえば：

純アルミニウム (DIN 材料 No. 3.0255) すなわちアルミニウム  $\geq 99.5\%$  および次の許容量の不純物 (全部で最大  $0.5\%$ ) すなわち Si  $0.3\%$ 、Fe  $0.4\%$ 、Ti  $0.03\%$ 、Cu  $0.02\%$ 、Zn  $0.07\%$  およびその他  $0.03\%$  からなるもの。

または Al 合金 3.003 (DIN 材料 No. 3.0515 に相当) すなわち Al  $\geq 98.5\%$ 、合金成分として Mg  $0 \sim 0.3\%$ 、Mn  $0.8 \sim 1.5\%$ 、次の許容量の不純物すなわち Si  $0.5\%$ 、Fe  $0.5\%$ 、Ti  $0.2\%$ 、Zn  $0.2\%$ 、Cu  $0.1\%$ 、その他  $0.15\%$  からなるもの。



とくに  $4 \sim 8 \mu\text{m}$  である。

山 - 谷高さは DIN 4768 (1970年10月発行) により測定し、次に5つの連続的測定区間に対し個々の山 - 谷高さの算術平均で山 - 谷高さ  $R_z$  を求める。個々の山 - 谷高さは個々の測定区間内のそれぞれ最高点および最低点における粗さ曲線に接触する中心線に対する2つの平行線の距離として決定する。個々の測定区間は直接評価に使用する粗さ曲線の一部の中心線上へ垂直に投影した長さの第5部分である。中心線は幾何学的理想曲線の形の粗さ曲線の全体的方向に対し平行の線であり、この線はその上の材料で充てんされた面積の和とその下の材料のない面積の和が等しいように粗さ曲線を分割する。

電気化学的粗面化工程に次に適用しなければならぬ他の方法工程としてたとえば基材表面の摩耗および付着性を改善するため、アルミニウムの陽極酸化が続く。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、アミドスルホン酸、スルホコハク酸、スルホサ

しかし本発明の方法は他のアルミニウム合金に転用することもできる。

実際に非常にしばしば使用される印刷版用アルミニウム基材は感光層を被覆する前に、一般に機械的粗面化 (たとえばブラッシングおよび (または) 研磨処理)、化学的 (たとえばエンタング) または電気化学的処理 (たとえば  $\text{HCl}$  または  $\text{HNO}_3$  水溶液中の交流処理) が実施される。本発明の場合、電気化学的に粗面化したアルミニウム印刷版がとくに使用される。

一般に粗面化工程の方法パラメータは次の範囲にある：電解液温  $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、活性物質 (酸、塩) の濃度  $5 \sim 100 \text{ g/l}$ 、電流密度  $15 \sim 130 \text{ A/dm}^2$ 、滞留時間  $10 \sim 100$  秒、処理する基材表面上の電解液流速  $5 \sim 100 \text{ cm/sec}$ 、使用する電流の形式は多くの場合交流であるけれど、陽極電流および陰極電流に対し異なる振幅の電流強さを有する交流のような変調した電流形式も可能である。

粗面化した表面の山 - 谷高さ  $R_z$  は  $1 \sim 15 \mu\text{m}$

リチル酸またはこれらの混合物のような常用電解液を陽極酸化のために使用することができる。たとえばアルミニウムの陽極酸化に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を含む水性電解液を使用する次の標準法が参照される (これに関してはたとえば B.M. シェンクによるウエルクシユトツフ アルミニウム ウント ザイネ アノディツシエ オキシダツイオーン (B.M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxidation) [アルミニウム材料およびその陽極酸化]、フランクフルト エルラーターベルン (Francke Verlag - Bern), 1948年760ページ; プラクティツシエ ガルバノテヒニーク (Praktische Galvanotechnik) [実用電気メツキ] オイゲン G. ロイツ エフエルラーターザウルガウ (Eugen G. Lentze Verlag - Sauglau) 1970年395ページ以下および 518/519ページ; W. ヒュブナー (W. Huebner) および C.T. シュパイザー (C.T. Speiser) によるディー プラクシス デル アノディツシエ オキシダツイオーン デス



アルミニウム (Die Praxis der anodische Oxidation des Aluminiums) アルミニウム フェルラーク デュッセルドルフ (Aluminium Verlag - Düsseldorf) 第3版137ページ以下参照。)

直流硫酸法 - 陽極酸化は通常形酸1ℓ当り  $H_2SO_4$  約230gの水溶性電解液中で10~22℃、電流密度0.5~2.5 A/dm<sup>2</sup>で10~60分実施される。水性電解液中の硫酸濃度は8~10重量% ( $H_2SO_4$  100g/ℓ)に低下し、または30重量% ( $H_2SO_4$  365g/ℓ)以上に上昇することができる。

硬質陽極酸化は  $H_2SO_4$  166g/ℓ (または230g/ℓ)を含む水性電解液により0~5℃の作業温度、2~3 A/dm<sup>2</sup>の電流密度、約25~30Vの開始電圧から処理末期の約40~100Vへ上昇する電圧で30~200分間実施される。

印刷版基材の陽極酸化のための前記方法のほか次の方法を使用することもできる。たとえ

シタイズド印刷版のメーカーによりまたは直接使用者によつて被覆される。

ハロゲン化銀を含む多くの分野で使用される層のほかたとえばジョーン ウィリー アンド サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク1965年発行のジャロミヤ コザール (Jaromir Kosar) によるライトセンシティブシステム (Light - Sensitive System) に記載されるクロム酸塩および重クロム酸塩を含むコロイド層 (コザール、第2章)；不飽和化合物を含み、これらの化合物が露光により異性化され、再配置され、塩を形成し、または交差結合する層 (コザール、第4章)；光重合可能な化合物を含み、モノマーまたはプレポリマーが場合により開始剤により露光の誘発重合する層 (コザール、第5章)；ナフトキノンジアジド、ジアゾ-キノンまたはジアゾニウム塩錯合物のようなオ-ジアゾキノンの含む層 (コザール、第7章) のような種々の他の層が公知である。適当な層には電子写真層すなわち無

ば水性  $H_2SO_4$  を含み、 $Al^{3+}$  イオン含量を12g/ℓ以上の値に調節した電解液 (西独公開特許公報第2811396号=米園特許第4211619号による)、 $H_2SO_4$  および  $H_3PO_4$  を含む水性電解液 (西独公開特許公報第2707810号=米園特許第4049504号による) または  $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$  および  $Al^{3+}$  イオンを含む水性電解液 (西独公開特許公報第2836803号=米園特許第4229226号による) 中のアルミニウム陽極酸化が挙げられる。

陽極酸化には直流が有利に使用されるけれど、交流またはその組合せ (たとえば交流を重ねた直流) を使用することもできる。酸化アルミニウム層重量は層厚約0.3~3.0 μmに相当する1~10g/m<sup>2</sup>の範囲である。

適当な感光層は原則として露光後、場合により現像および (または) 定着の後、印刷に使用しうる像に匹敵する表面が生ずるすべてのものである。この層は常用基材の表面にプリセン

は有機光導電体を含む層も含まれる。感光性物質のほかこれらの層はもちろん他の成分たとえば樹脂、染料または可塑剤を含むこともできる。

とくに次の感光性組成物または化合物を本発明による方法によつて製造した基材の被覆に使用することができる：

たとえば西独特許第854890、865109、879203、894959、938233、1109521、1144705、1118606、1120273および1124817号明細書に記載されるボジ形のオ-キノン-ジアジド化合物とくにオ-ナフトキノン-ジアジド化合物。

たとえば西独特許第596731、1138399、1138400、1138401、1142871、1154123号、米園特許第2679498、3050502号および英園特許第712606号に記載される芳族ジアゾニウム塩と活性カルボニル基を有する化合物のネガ形の錯合生成物とくにジフェニルアミ

ンジアゾニウム塩とホルムアルデヒドの縮合生成物。

たとえば西独公開特許公報による一般式

$A(-D)_n$  および  $B$  をそれぞれ少なくとも1単位を含み、縮合可能のカルボニル化合物から誘導された2価の架橋成分によつて結合された芳香族ジアゾニウム化合物のネガ形の混合縮合生成物。これらの記号はここに次のとおり定義される： $A$ は少なくとも2つの芳香族炭素環式および（または）ヘテロ環式核を有し、かつ酸性媒体中で活性カルボニル化合物と少なくとも1つの位置で縮合しうる化合物のラジカルである。 $D$ は $A$ の芳香族炭素原子に結合したジアゾニウム塩の基である。 $n$ は1~10の整数、 $B$ はジアゾニウム基を含まず、酸性媒体中で活性カルボニル基と分子の少なくとも1つの位置で縮合しうる化合物のラジカルである。

西独公開特許公報第2610842号によるポジ形の層は照射の際像を除去する化合物、酸（たとえばオルトカルボン酸エステル基または

ルを結合剤として使用することができる。

西独公開特許公報第3036077号によるネガ形の層は感光性化合物としてジアゾニウム塩縮合生成物または有機アジド化合物および結合剤として鎖状にアルケニルスルホン——またはシクロアルケニルスルホン——ウレタン基を有する高分子ポリマーを含む。

たとえば西独特許第1117391号、第1522497号、第1572312号、第2322046号および第2322047号に記載のような光導電体層も基材に適用可能であり、感光度の高い電子写真層が得られる。

本発明による基材から得た被曝したオフセット印刷版は公知法で像に匹敵する露光または照射および現像剤とくに水性現像液による非画像部の洗出しによつて所望の印刷版に変えられる。意外にも基材を本発明により処理したオフセット印刷版は比較のためアクリルアミドホモポリマー、ビニルホスホン酸ポリマーまたは熱水のみで処理した印刷版とは著しく低い着色ステイ

カルボン酸アミド-アセタール基)によつて除去しうる少なくとも1つのC-O-C基を有する化合物および場合により結合剤を含む。

光重合可能なモノマー、光重合開始剤、結合剤および場合により他の添加剤を含むネガ形の層。ここに使用するモノマーはたとえばアクリレートおよびメタクリレートまたはたとえば米国特許第2760863および3060023号ならびに西独公開特許公報第2064079号および第2361041号に記載されるようなジイソシアネートと多価アルコールの部分エステルの反応生成物である。適当な光重合開始剤はとくにベンゾイン、ベンゾインエーテル、多環キノン、アクリジン誘導体、フエナジン誘導体、キノキサリン誘導体、キナゾリン誘導体または異なるケトンの相乗作用混合物である。多数の可溶性有機ポリマーたとえばポリアミド、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ゼラチンまたはセルロースエーテ

ンおよび改善された親水性によつて区別される。感光層の基材表面に対する付着も本発明により処理した試料は比較試料より良好であつた。

実施例：

#### 粗面化および陽極酸化した印刷版基材製造の

##### 例A

A1：

厚さ0.3mmの光輝圧延したアルミニウムストリップ（DIN材料No.3.0255）を2%アルカリ洗淨水溶液で約50~70℃の温度で脱脂する。アルミニウム表面の電気化学的粗面化は $\text{HNO}_3$ を含む電解液中で交流により実施する。それによつて $R_a$ 値6μmの表面粗さが得られる。次の陽極酸化は西独公開特許公報第2811396号に記載の方法により硫酸含有電解液中で実施する。酸化物重量は約3.0g/m<sup>2</sup>である。

このように調製した基材は第2および3表にA1で示される。

このように調製したアルミニウムストリップを次に本発明によるポリマーの1つまたは比較

物質 (N1~NV13) の1つを含む0.5%溶液の温度 (60℃) を通過させる。これらの溶液の組成は第1表に示す。浴中の滞留時間は30秒である。次に水洗工程で過剰溶液を水道水で除去し、ストリップを100~130℃の熱空気で乾燥する。

A2:

厚さ0.3mmの光輝圧延したアルミニウムストリップ (DIN材料№3.0515) を2%アルカリ洗浄水溶液により約50~70℃の温度で脱脂する。アルミニウム表面の電気化学的粗面化は塩酸含有電解液中で交流により実施する。それによつて $R_a$ 値6μmの表面粗さが得られる。次の陽極酸化は西独特許第1671614号 (米国特許第3511661号) によりリン酸含有電解液中で実施する。酸化物重量は約3.0g/m<sup>2</sup>である。

この方法で調製した基材は第2および3表にA2で示される。

このように調製したアルミニウムストリップを次に本発明によるポリマーの1つまたは比較

60秒である。次に過剰溶液を脱イオン水による洗浄工程で除去し、基材を空気で乾燥する。

反応生成物 (ポリマー/金属錯体) 製造の例

B

第1表のN3に示すポリマーのホスホン酸単位に就いて0.2モルを水600mlに溶解する。水200mlに溶解したCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2モルを次にこの溶液へ徐々に滴状に加える。滴加終了後、混合物をさらに1時間攪拌する。次に反応溶液を稀NaOH水溶液の添加によつて徐々に中和する。その間にコバルト錯塩が粘いゴム状の紫色沈殿として沈殿する。この沈殿をろ過し、水洗し、次にメタノールで洗い、60℃の乾燥器中で乾燥する。過剰のCo<sup>2+</sup>イオンはろ液に残る。ポリマーは同じ方法で少なくとも2個の他の金属カチオンと反応させることができる。

物質 (N1~NV13) の1つを含む0.5%溶液の温度 (50℃) を通過させる。これら溶液の組成は第1表に示される。

A3:

厚さ0.2mmの光輝圧延したアルミニウムストリップ (DIN材料№3.0255) を2%アルカリ洗浄水溶液により約50~70℃の温度で脱脂する。次に基材を切削盛剤を使用してブラッシングする。それによつて $R_a$ 値4μmの表面粗さが得られる。次の陽極酸化は西独特許第1671614号 (米国特許第3511661号) によりリン酸含有電解液中で実施する。酸化物重量は0.9g/m<sup>2</sup>である。

このように処理したアルミニウムストリップを50×45cmサイズに切断する。

この方法で調製した基材は第2および3表にA3として示される。

このように調製した基材を第1表にN1~NV13で示すポリマーの1つの0.4%水溶液の温度 (60℃) に浸漬する。浴中の滞留時間は

第1表

1	2	3
№	組成	モノマー比
N1	p-AMIP*/AM**	1:99
N2	"	3:97
N3	"	10:90
N4	"	50:50
N5	"	70:30
N6	p-AMIP*	100:0
N7	p-AMIP/AM-Ca***	3:97
N8	p-AMIP/AM-Br***	10:90
N9	p-AMIP/AM-Co***	10:90
N10	p-AMIP/AM-Mg***	1:99
NV11	水	
NV12	p-VPS	
NV13	AM	

\* アクリルアミドインブチレンホスホン酸

\*\* アクリルアミド

\*\*\* 例Bにより製造したコポリマーの金属塩 (Ca、Br、MgまたはCo)

A 1 ~ A 3 に記載の基材をそれぞれ異なる 1 3 の溶液で処理して全部で 39 の後処理した基材を得た。これらは後述の測定結果とともに第 2 表に示される。

A 1 ~ A 3 に記載の後処理のほかに数種の基材に下記の電気化学的後処理を実施した。

#### 電気化学的後処理の例 C

例 A 2 からの基材を生成物 N 1 ~ NV 1 2 (第 1 袋) の 0.2 % 溶液へ 40 °C で浸漬する。基材を陽極として接続し、10 V の直流で 20 秒処理する。この処理の間電流は初めの 3 A / dm<sup>2</sup> から 0.2 A / dm<sup>2</sup> へ低下する。続いて過剰溶液を脱イオン水による洗浄工程で除去し、基材を空气中で乾燥する。このように調製した基材および以下の測定結果は第 3 表に示される。

次の測定を例により得た基材のそれぞれに対して実施する：

#### 膜面のアルカリ安定性試験 (米国特許

第 3940321 号、第 3 および 4 欄、29 ~ 68 行および 1 ~ 8 行)

基材例 A 1 ~ A 3 に記載した基材のそれぞれの 1 片を下記の溶液で被覆する：

クレゾール/ホルムアルデヒド/ボランク

(DIN 53 181 による軟化範囲

105 ~ 120 °C)

6.6 重量部

4 - (2 - フェニル - プロパ - 2 - イル)

- フェニルナフト - 1, 2 - キノン - 2

- ジアジド - 4 - スルホネート

1.1 重量部

2, 2' - ビス - (ナフト - 1, 2 - キノン

- 2 - ジアジド - 5 - スルホニルオキシ)

- 1, 1' - ジナフテルメタン

0.6 重量部

ナフト - 1, 2 - キノン - 2 - ジアジド -

4 - スルホクロリド

0.24 重量部

クリスタルバイオレット

0.08 重量部

エチレングリコールモノメチルエーテル 4 容

量部、アトラヒドロフラン 5 容量部およびア

セチルアセテート 1 容量部の溶液混合物

91.36 重量部

アルミニウム酸化物層のアルカリ安定性測定はアルカリ亜鉛酸塩溶液中の層の溶解速度 (秒) で表わされる。層の溶解に要する時間が長いほど層はアルカリ安定である。層厚はそれがもちろん溶解速度のパラメータを誤らすのではほぼ比較可能な厚さでなければならない。KOH 480 g および酸化亜鉛 80 g の蒸留水 500 ml 中の溶液 1 滴を試験表面へ落とし、金属亜鉛が現れるまでの時間を測定する。これは試験スポットの黒変によつて示される。この亜鉛酸塩試験は第 2 表の 4 欄に示される。

#### 本発明により製造した基材の親水性試験

試験は上部に配置した水滴との接触角の測定によつて実施する。この試験では基材表面と滴の接点を通る接線の間の角度を測定する。この角度は一般に 0 ~ 90 ° である。ぬれがよいほど角度は小さい。第 2 表第 5 欄のデータはこの接触角測定に関する。

#### 感光材料による基材被覆の例 D

D 1 :

被覆した基材を 120 °C までの温度の乾燥トンネルで乾燥する。このように製造した印刷版をポジオリジナルで露光し、下記組成の現像液で現像する：

メタケイ酸ナトリウム・9H<sub>2</sub>O

5.3 重量部

リン酸 3 ナトリウム・12H<sub>2</sub>O

3.4 重量部

リン酸水素ナトリウム (無水)

0.3 重量部

水

91.0 重量部

得られた印刷版を非画像部になお存在する染料残液 (青いステイン) に就いて目で評価する。結果は第 2 表第 6 欄に示す。

D 2 :

基材例 A 1 ~ A 3 に記載の基材のそれぞれの 1 片に下記のネガ形感光層を被覆する：

ビニルブタラール 71 重量部、ビニルアセテ

ート 2 重量部およびビニルアルコール単位 27

重量部からなる分子量 70000 ~ 80000

のポリビニルブタラールとプロピニルスルホニ

ルイソシアネートとの反応生成物の 8 % 溶液

16.75 重量部

## 2. 6-ビス-(4-アジド-ベンザル)

- 4-メチルシクロヘキサノン 2.14 重量部

ローダミン(商品) 60DN エキストラ 0.23 重量部

モノメチルエーテル 100 重量部および

テトラヒドロフラン 50 重量部中の 2

-ベンゾイルメチレン-1-メチル-

β-ナフトチアゾリンエチレンジグリコ

ール

0.21 重量部

基材は 3 に記載のとおり乾燥する。乾燥した  
層重量は  $0.75 \text{ g/m}^2$  である。複写層をネガ  
オリジナルにより出力 5 kW のメタルハライド  
ランプで 5 秒露光する。露光した層を次の組  
成の現像液でピロードタンポンにより現像する:

ラウリル硫酸ナトリウム 5 重量部

メタケイ酸塩・ $5\text{H}_2\text{O}$  1 重量部

水 94 重量部

得られた印刷版の非画像部になお残るすべて  
の層残液を目で評価する。この評価の結果は公  
知特 (NV 12) と比較して第 2 表第 7 欄に示す。

第 2 表の中心記号の意味は

に併進させる。帯電した板をプロセスカメラで  
像に従って露光し、次に沸とう範囲  $185 \sim$   
 $210^\circ\text{C}$  のイソパラフィン混合物 1200 重量  
部中のペンタエリトリール樹脂エステル 7.5  
重量部溶液中の硫酸マグネシウム 3.0 重量部  
分散液である電子写真用感光現像液で現像する。  
過剰現像液を除去した後、現像剤を定着し、版  
を 60 秒下記溶液に浸漬する:

メタケイ酸ナトリウム・ $9\text{H}_2\text{O}$  35 重量部

グリセロール 140 重量部

エチレンジグリコール 550 重量部

エタノール 140 重量部

次に版を強力な水のジェットで洗い、先端電  
体層のトナーで蔽われない部分を除去する。版  
は今や印刷可能である。版の非画像部は良好な  
親水性を示し、アルカリ溶液作用後も腐食の徴  
候はない。この印刷版により数万部の良好な印  
刷が得られる。

- 溶液 NV 12 の比較例の方法の状態より  
低い、

○ 溶液 NV 12 の比較例の方法の状態と同  
じに良好、

+ 溶液 NV 12 の比較例の方法の状態より  
良好

を表わす。

D 3:

電子写真式オフセット印刷版を製造するため、  
第 2 表の例 15 により製造した陽極酸化した基  
材を下記溶液で被覆する:

2. 5-ビス-(4'-ジエチルアミノ

フェニル)-1,3,4-オキサジ

アゾール 10 重量部

210°C の軟化点を有するスチレンと

無水マレイン酸の共重合ポリマー 10 重量部

ローダミン AB (C.I. 45 170) 0.02 重量部

エチレンジグリコールモノメチルエーテル 300 重量部

露光を 3 に記載のとおり乾燥する。

この層をコロナにより暗中で約 400 V の負

第 2 表

例 No	2 基材	3 投与量割合	4 蒸餾水試験 時間/秒	5 凝縮角	6 着色スライム <sup>2)</sup>	7 周知度
1	1	N 1	〇	+	+	+
2	2	N 2	〇	+	+	+
3	3	N 3	〇	+	+	+
4	4	N 4	〇	+	+	+
5	5	N 5	〇	+	+	+
6	6	N 6	〇	+	+	〇
7	7	N 7	〇	+	+	〇
8	8	N 8	〇	+	+	〇
9	9	N 9	〇	+	+	〇
10	10	N 10	〇	+	+	〇
V11	11	NV11	〇	+	+	〇
V12	12	NV12	〇	+	+	〇
V13	13	NV13	〇	+	+	〇
14	14	N 1	+	〇	+	+
15	15	N 2	+	〇	+	+
16	16	N 3	+	〇	+	+
17	17	N 4	+	〇	+	+
18	18	N 5	+	〇	+	+
19	19	N 6	+	〇	+	+
20	20	N 7	+	〇	+	+
21	21	N 8	+	〇	+	+
22	22	N 9	+	〇	+	+
23	23	N 10	+	〇	+	+
V24	24	NV11	+	〇	+	+
V25	25	NV12	+	〇	+	+
V26	26	NV13	+	〇	+	+
27	27	N 1	+	+	+	+
28	28	N 2	+	+	+	+
29	29	N 3	+	+	+	+
30	30	N 4	+	+	+	+
31	31	N 5	+	+	+	+
32	32	N 6	+	+	+	+
33	33	N 7	+	+	+	+
34	34	N 8	+	+	+	+
35	35	N 9	+	+	+	+
36	36	N 10	+	+	+	+
V37	37	NV11	+	+	+	+
V38	38	NV12	+	+	+	+
V39	39	NV13	+	+	+	+

第2表により本発明による生成物が公知技術  
のそれより多くの性質で優れ、劣るものがない  
ことが明らかである。

第 3 表

例 No	基 材	後 処 理	亜鉛酸塩試験 時間 (秒)	接 触 角	着色ステイン 1) *	層 強 度 2) *
40	2	N 1	+	+	+	+
41	2	N 2	+	+	+	+
42	2	N 3	+	○	+	+
43	2	N 4	+	○	+	+
44	2	N 5	+	○	+	+
45	2	N 6	+	○	+	○
46	2	N 7	+	○	+	+
47	2	N 8	+	○	+	+
48	2	N 9	+	○	+	+
49	2	N 10	+	○	+	○
50	2	NV 11				
51	2	NV 12	○	○	○	○

1)\* ポジ形層

2)\* ネガ形層

第3表は電気化学的後処理をした基材で第2表に相当する良好な値が得られることを示し、とくに亜鉛酸塩試験の値はさらに改善される。

すべての基材で実施した前記試験のほか、第2表の例1～3により製造した基材をD1に記載のようなポジ形感光層でも被覆し、露光および現像して印刷版を製造した。これによつて印刷試験を実施し、210000部まで完全なプリントが得られた。比較例NV12(第2表)からの基材で同様に製造した印刷版は低いロールアップ率を示した。170000プリント後、微細な網点はいまだ正確に再生されなかった。

代理人 弁理士 矢 野 敏 雄

